

08. 7. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 4月 9日

出願番号
Application Number: 特願 2004-116137
[ST. 10/C]: [JP 2004-116137]

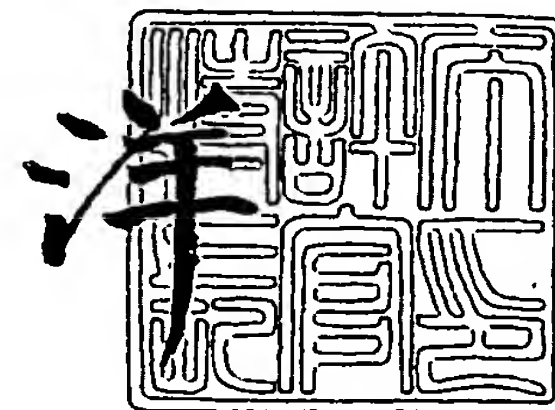
出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01028
【提出日】 平成16年 4月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F 1/1339
G09F 9/35
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 上田 倫久
【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-173776
【出願日】 平成15年 6月18日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一定のパターンに従って配列された画素領域と画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域または画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板とスペーサ粒子を配置していない基板とを、上記遮光領域または遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の1種以上の微粒子を分散または溶解させた荷電インクをインクジェット方式で、上記遮光領域または遮光領域に相当する領域に吐出し乾燥させ、次いで、帯電処理が施されたスペーサ粒子を分散させたスペーサ分散液を上記の荷電インクが吐出された位置に吐出することを特徴とするインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法。

【請求項 2】

荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの液量を 10p l 以下にする事を特徴とする請求項1記載のインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法。

【請求項 3】

荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷が反対である事を特徴とする請求項1または請求項2記載のインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示装置の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はインクジェット方式によってスペーサを基板上に配置して得られる液晶表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。この液晶表示装置は一般に、図 1 に示されるように、内側に透明電極 3、配向膜 9、カラーフィルタ 4、ブラックマトリックス 5 等が形成され、外側に偏光板 2 が配置された 2 枚の透明基板 1 がこれらの周囲に配設されたシール剤 10 を介して対向配置され、できた空隙に液晶 7 が封入されて構成されている。この液晶表示装置においてスペーサ 8 は 2 枚の透明基板 1 の間隔を規制し適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する。

【0 0 0 3】

従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布するため、図 1 に示されるように、画素電極上すなわち液晶表示装置の表示部（画素領域）にもスペーサが配置されてしまう。スペーサは一般的に合成樹脂やガラス等から形成されており、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサ部分が光り漏れを起こす。またスペーサ表面での液晶の配向が乱れる事により光抜けが起こり、コントラストや色調が低下し表示品質が悪化する。また T F T 液晶表示装置においては基板上に T F T 素子が配置されているが、スペーサがこの素子上に配置された場合は基板に圧力がかかった時に素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

【0 0 0 4】

このようなスペーサのランダム散布に伴う問題点を解決するために、スペーサを遮光層（画素領域を画する部分）下に配置することが提案されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法として、例えば、開口部を有するマスクを配置させたい位置と合わせた上でスペーサをマスクを通して散布する方法（特許文献 1 参照）、感光体に静電的にスペーサを吸着させたあと透明基板に転写する方法（特許文献 2 参照）等が開示されている。

しかし、これらの方法は、基板上にマスクや感光体が直接接触するために、基板上の配向膜を損傷して、液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題点があった。

【0 0 0 5】

また、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させたスペーサを散布することで、静電的斥力によって特定の位置に配置させる液晶表示装置の製造方法が開示されている（特許文献 3 参照。）。

しかし、この方法は、配置させるパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であった。

【0 0 0 6】

一方、インクジェット法によってスペーサを配置する方法が開示されている（特許文献 4 参照）。この方法は、上記のように基板そのものに接触することがなく、また任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できるので有効な方法である。

しかし、吐出するスペーサ粒子分散液中には、1 ～ 1 0 μ m 程度のスペーサ粒子が含まれているため、真っ直ぐに吐出するためには、インクジェットヘッドのノズル径を大きくせざるを得ず、その結果、基板上に吐出された液滴の大きさが大きくなって、遮光領域を狙って吐出しても、液滴が遮光領域から画素領域にはみ出し、スペーサが透過領域にまで配置されてしまい、コントラストとの液晶品質を十分に向上させることができないといった問題があった。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】 特開平 4 - 1 9 8 9 1 9 号公報

【特許文献2】特開平6-258647号公報

【特許文献3】特開平10-339878号公報

【特許文献4】特開昭57-58124号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、スペーサをインクジェット法によって液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置して、スペーサによる光抜けなどがなく高い表示品質の液晶表示装置を製造するための製造方法を提供する事である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1記載の発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と画素領域を画する領域からなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子の分散したスペーサ分散液を吐出し、該画素領域を画する領域に対応する特定の位置にスペーサを配置した基板と、スペーサを配置していない基板を、配置されたスペーサと液晶を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、

まず、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の1種以上の微粒子が分散または溶解した荷電インクをインクジェット方式で該画素領域を画する領域に対応する特定の位置に吐出し乾燥させ、次いで、帯電処理が施されたスペーサ粒子の分散したスペーサ分散液を上記の荷電インクが吐出された位置に吐出するインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法である。

【0010】

請求項2記載の発明は、荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの液量を 10pL 以下にするインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法である。

【0011】

請求項3記載の発明は、荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷が反対である請求項1または請求項2に記載のインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法である。

【0012】

本発明に使用されるスペーサ粒子は、特に限定されず、シリカ粒子等の無機系粒子であっても、有機高分子系の粒子であってもよい。なかでも有機高分子系の粒子は液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追従しやすく、さらにセル内部でのスペーサの移動が比較的少ないという長所を持つために好ましく使用される。

【0013】

上記有機高分子の組成は特に限定されず、通常は強度等から単官能単量体と多官能単量体とが併用される。この際単官能単量体と多官能単量体の比率は、特に限定されるものではなく、得られる有機高分子系粒子に要求される強度や硬度により適宜調整される。

【0014】

上記単官能単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体等があげられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

【0015】

上記多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ

(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート等のポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等のポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4-(メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート等の2, 2-ビス [4-(メタクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート、2, 2-水添ビス [4-(アクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ) フェニル] プロパンジ (メタ) アクリレート等があげられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

【0016】

また、上記単官能あるいは多官能単量体として、親水性基を有する単量体が用いられてもよい。

上記親水性基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基があげられる。親水性基を有する系単量体としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1, 4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、(ポリ) カプロラクトン変性ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基を有する単量体；(メタ) アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸、及びそれらの α -、または β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；これら不飽和ジカルボン酸のモノ2-(メタ) アクリロイルオキシエチルエステル誘導体等のカルボキシル基を有する単量体； ϵ -ブチルアクリルアミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の、スルホニル基を有する単量体；ビニルホスフェート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスフォニル基を有する単量体；ジメチルアミノエチルメタクリレートやジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリロイル基を有するアミン類等のアミノ基を有する化合物；(ポリ) エチレングリコール (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレート等の水酸基とエーテル基をともに有する単量体；(ポリ) エチレングリコール (メタ) アクリレートの末端アルキルエーテル、(ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等のエーテル基を有する単量体；(メタ) アクリルアミド、メチロール (メタ) アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド基を有する単量体等があげられる。

【0017】

上記単量体を重合して粒子を製造する方法としては、特に限定されず、例えば懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等が挙げられ、いずれの方法が採られてもよい。

上記懸濁重合法は、得られる粒子の粒子径分布が比較的広く多分散の粒子が得られるため、スペーサとして利用する場合には分級操作を行って、所望の粒子径や粒子径分布を有する多品種の粒子を得る際に好適に用いられる。一方、シード重合、分散重合は、分級工程を経ることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の粒子を大量に製造する際に好適に用いられる。

【0018】

上記懸濁重合法とは、単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるよう貧溶媒中に分散し重合する方法である。懸濁重合に使用する分散媒は、通常

、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤としては媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等があげられる。またノニオン性あるいはイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

重合条件は上記重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80℃、重合時間は3～24時間である。

【0019】

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成された単分散の種粒子に、さらに重合性単量体を吸収させる事により、狙いの粒子径にまで膨らませる重合方法である。種粒子に用いられる有機単量体は特に限定されず、上記の単量体を用いられるが、種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と親和性のある単量体であることが好ましく、粒子系分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好ましい。種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるのでできるだけ単分散である事が望ましく、Cv値として5%以下である事が望ましい。前述したようにシード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に吸収させる単量体は、できるだけ種粒子組成と近い組成が好ましく、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、アクリル系であればアクリル系多官能ビニル単量体を吸収させて重合させるのが好ましい。

またシード重合においては、必要に応じて分散安定剤を用いる事もできる。分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子で、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等があげられる。また、ノニオン性あるいはイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

上記シード重合においては、種粒子1重量部に対して、単量体を20～100重量部加えるのが望ましい。

【0020】

分散重合とは、単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加する事により生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋成分を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起りやすく、安定的に単分散架橋粒子を得る事が難しいが、条件を選定する事により、架橋成分を含んだ単量体を重合する事が可能となる。

【0021】

上記シード重合に使用する媒体は、使用する重合性単量体によって適宜決定されるべきであるが、一般的に好適な有機溶媒として、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類または炭化水素をあげる事ができ、さらにこれらを単独あるいはこれらと互いに相溶しあう他の有機溶剤、水等との混合溶媒として用いる事ができるが、これに限定はされない。例えば、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類等をあげる事ができる。

【0022】

上記重合に際しては、重合開始剤が用いられ、特に限定されないが、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-ト-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が好適に用いられる。なお重合開始剤の使用量は通常、重合性単量体100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。

【0023】

本発明で使用するスペーサ粒子は、表示素子のギャップ材として用いられるため、一

定の強度が必要とされる。粒子の圧縮強度を示す指標として、粒子の直径が10%変位した時の圧縮弾性率(10%K値)で表した場合、表示素子のギャップ材としては、2000~15000MPaが好適である。2000MPaより小さければ、表示素子を組立てる際のプレス圧により、スペーサが変形して適切なギャップが出にくい。15000MPaより大きいと表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生する事がある。

上記粒子の圧縮弾性率(10%K値)は、下記の方法により求められた値である。

すなわち、特表平6-503180号公報に準拠して測定され、微小圧縮試験器(PC T-200、島津製作所社製)を用い、ダイヤモンド製の直径50 μ mの円柱の平滑端面で、粒子を10%歪ませるための加重から求められる。

【0024】

上記の方法により得られたスペーサ粒子は、表示素子のコントラスト向上のために着色されて用いられても良い。着色された粒子としては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理された粒子、また、粒子の表面に有機物の膜が形成され高温で分解または炭化されて着色された粒子等が挙げられる。なお、粒子を形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いられてもよい。

【0025】

本発明においては、スペーサ粒子には帯電可能な処理が施される。

帯電可能な処理とは、スペーサ粒子が、スペーサ分散液中でも何らかの電位を持つように処理することであり、この電位(電荷)は、ゼータ電位測定器等既存の方法によって測定できる。

帯電可能な処理を施す方法としては、例えば、スペーサ粒子中に荷電制御剤を含有させる方法、帯電しやすい単量体を含む単量体からスペーサ粒子を製造する方法、スペーサ粒子に帯電可能な表面処理をする方法等が挙げられる。

なお、このようにスペーサ粒子が帯電可能であることにより、スペーサ分散液中でのスペーサ粒子の分散性や分散安定性が高められ、散布時に電気泳動効果で配線部(段差)部近傍にスペーサが寄り集まりやすくなる。

【0026】

上記荷電制御剤を含有せしめる方法としては、スペーサ粒子を重合させる際に荷電制御剤を共存させて重合を行いスペーサ粒子中に含有させる方法、スペーサ粒子を重合する際に、スペーサ粒子を構成するモノマーと共重合可能な官能基を有する荷電制御剤をスペーサ粒子を構成するモノマーと共重合させてスペーサ粒子中に含有させる方法、後述するスペーサ粒子の表面修飾の際に、表面修飾に用いられるモノマーと共重合可能な官能基を有する荷電制御剤を共重合させて表面修飾層に含有させる方法、表面修飾層或いはスペーサ粒子の表面官能基と反する官能基を有する荷電粒子を反応させて表面に含有させる方法等が挙げられる。

上記荷電制御剤としては、特開2002-148865号方法にあるような化合物が使用できる。具体的には、例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ系染料金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。また、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、非金属カルボン酸系化合物、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高

級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類等が挙げられる。これら荷電制御剤は単独で用いられてもよいし、2種類以上が組合せて用いられてもよい。

上記荷電制御剤を含有するスペーサ粒子の荷電は、上記耐電制御剤の中から適切な荷電制御剤を適宜選択することにより、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。

【0027】

スペーサ粒子を製造する際、帯電し易い単量体を含む単量体から適宜単量体を選択する方法としては、スペーサ粒子を製造する箇所で述べた単量体として、親水性官能基を有するものを組み合わせて用いる方法があげられる。これらの親水性官能基を有する単量体の中から適切な単量体を適宜選択することにより、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。

【0028】

スペーサ粒子の表面修飾をする方法としては、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾する方法、特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平11-223821号公報、特願2002-102848号公報に記載のようにスペーサ表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられるが、これらを行う際、スペーサ粒子が帯電処理されるような方法が適宜選択される。

【0029】

表面修飾方法としては、粒子表面に化学的に結合した表面層を形成する方法が、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出という問題が少ないので好ましい。なかでも特開平9-113915号公報に記載の、表面に還元性基を有する粒子に酸化剤を反応させ、粒子表面にラジカルを発生させて表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度が高くでき、十分な厚みの表面層を形成できるために好ましい。この方法において帯電処理するには、グラフト重合を行う際、単量体として親水性官能基を有する単量体が組み合わせて用いられる。

またこのように表面処理を施すことにより、スペーサ粒子の基板に対する接着性が高まったり、使用する単量体を適宜選択すれば、液晶表示体での液晶の配向が乱されなくなるという効果もある。

【0030】

本発明に用いられるスペーサ分散液としては、スペーサ粒子を分散させうる媒体中に、上述のスペーサ粒子が分散されていれば、特に限定されるものではない。

スペーサ分散液の媒体としては、例えば、ヘッドから吐出される温度で液体である各種溶媒が用いられる。なかでも好ましくは水溶性もしくは親水性の溶媒が好ましい。なお、一部のインクジェット装置のヘッドは水系媒体用にできているため、これらのヘッドを使用する際は、疎水性の強い溶媒は、ヘッドを構成する部材を溶媒が侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりするので好ましくない。

【0031】

上記水溶性もしくは親水性の溶媒としては、水その他、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコールリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのプロピレングリコールの多量体；グリコール類のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピ

ルエーテル、ジプロピルエーテル、等の低級ジアルキルエーテル類；モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、ジオール類のエーテル誘導体、ジオール類のアセテート誘導体、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類もしくはそのエーテル誘導体、アセテート誘導体、ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、 ϵ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 α -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- β -ヒドロキシエチルスルホン、ビス- β -ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等があげられる。

【0032】

上記スぺーサ分散液としては、吐出される基板に対する後退接触角(θ_r)が5度以上になるようなスぺーサ分散液が好ましく用いられる。

後退接触角が5度以上あれば、基板に着弾したスぺーサ分散液の液滴が乾燥しその中心に向かって縮小していくとともに、その液滴中に1個以上含まれるスぺーサがその液滴中心に寄り集まってくる事が可能となる。その結果、後述する、静電的に作用する力による荷電インクの着弾点へのスぺーサの移動がより起こりやすくなりスぺーサの配置精度がより向上する。

後退接触角(θ_r)が5度未満であると、基板上で液滴の着弾した箇所の中心(着弾中心)を中心として液滴が乾燥し、その液滴径が縮小すると共に、スぺーサがその中心に集まるという事は起こりにくくなる。

なお、ここで後退接触角とは、基板上におかれたスぺーサ分散液の液滴が、基板上におかれてから乾燥するまでの過程で、基板上に最初におかれた際の着弾径より小さくなりだした時(液滴が縮みだした時)に示す接触角、あるいは液滴の揮発成分の内80~95重量%が揮発した際に示す接触角を言う。

【0033】

後退接触角が5度以上となるようにする方法としては、上述したスぺーサ分散液の分散媒の組成を調整する方法、あるいは、基板の表面を調整する方法がある。

スぺーサ分散液の分散媒の組成を調整するには、後退接触角が5度以上の媒体を単独で用いてもよいし、或いは2種以上の媒体を混合して用いてもよいが、2種以上を混合して用いる方がスぺーサの分散性、スぺーサ分散液の作業性、乾燥速度等の調整が容易なので好ましい。

【0034】

スぺーサ分散液として2種以上の溶媒が混合して用いられる場合には、混合される溶媒の中で最も沸点の高い溶媒の後退接触角(θ_r)が5度以上となるように混合する事が好ましい。最も沸点の高い溶媒の後退接触角(θ_r)が5度未満であると、乾燥後期で液滴径が大きくなってしまい(基板上で液滴が濡れ広がってしまい)、スぺーサが基板上で着弾中心に集まり難くなってしまう。

【0035】

本発明においては、スぺーサ分散液の媒体は沸点が100℃未満の溶媒を含む事が好ましい。さらに好ましくは沸点が70℃以上100℃未満の有機溶媒である。

なお、本発明中でいう沸点とは1気圧の条件下での沸点をいう

上記沸点が100℃未満の溶媒としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、2

ープロパノール等の低級モノアルコール類、アセトンなどが好ましく使用される。

スぺーサ分散液を散布して溶媒を乾燥させる際に、配向膜に媒体が高温で接触すると配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうため乾燥温度をあまり高くできないが、上記のような100℃未満の溶剤を使用することにより、乾燥温度を低くできるので配向膜を汚染することがない。沸点が100℃未満の溶媒の媒体中での比率は5～80重量%が好ましい。10重量%未満では本発明で適用される比較的低い乾燥温度における分散液としての乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下するので好ましくない。また80重量%を越えるとインクジェット装置のノズル付近のスぺーサ分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なったり、スぺーサ分散液の製造時やタンクで乾燥しやすくその結果凝集粒子の発生する可能性が高くなる。

なお、上記沸点が100℃未満の溶媒に混合される溶媒は、沸点が100℃以上の溶媒であるが、水や沸点が150℃以上の溶媒が好ましく、更に好ましくは沸点が150℃以上200℃以下の溶媒が加えられる。

【0036】

上記沸点が150℃以上の溶媒としては、例えば、具体的にはエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類があげられる。このような溶媒はスぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥し吐出精度が低下するのを防いだりスぺーサ分散液の製造時やタンクで乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制する。沸点が150℃以上の溶媒の媒体中での比率は0.1～95重量%が好ましく、より好ましくは、0.2～90重量%である。0.1重量%未満では上記のような分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こりやすくなるため好ましくない。95重量%を越えたり、沸点が200℃を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こりやすくなる。

【0037】

また、上記沸点が100℃未満の溶媒は、20℃における表面張力が25mN/m以下であるのが好ましく、沸点が100℃未満の溶媒に配合される沸点が100℃以上の溶媒の20℃における表面張力は30mN/m以上である事が好ましい。

一般のインクジェット装置は吐出する液体の表面張力が30～50mN/mであると良好な吐出精度を示す。また、基板上に吐出された分散液滴の表面張力は高い方がスぺーサを乾燥過程で移動させるのに適している。

沸点100℃未満で表面張力が25mN/m以下の溶媒が混合されていることにより、吐出時はスぺーサ分散液の表面張力を比較的低くできるので良好な吐出精度が得られる。沸点が150℃以上で表面張力が30mN/m以上の溶媒が混合されることにより、後退接触角を5度以上とすることが容易になる。すなわち、スぺーサ分散液の液滴が基板上に着弾後は、沸点100℃未満の表面張力の低い溶媒が先に揮散し、残された分散液の表面張力が高くなり、着弾地点中心に向かってのスぺーサの移動が起こりやすくなるので好ましい。

【0038】

なお、本発明に至る過程において、後退接触角は、いわゆる接触角(液滴を基板においた際の初期接触角で通常はこれを接触角と呼ぶ事がほとんどである)に比べ小さくなる傾向がある事がわかった。これは、初期の接触角は、スぺーサ分散液を構成する溶剤に接触していない基板表面上での液滴の基板に対する接触角であるのに対し、後退接触角はスぺーサ分散液を構成する溶剤に接触した後の基板表面上での液滴の基板に対する接触角であるからと考えられる。すなわち、後退接触角が初期接触角に対して著しく低い場合は、それらの溶剤によって配向膜が損傷を受けているという事を示しており、これらの溶剤を使用する事が、配向膜汚染に対して、好ましい事ではない事もわかった。

【0039】

本発明におけるスぺーサ分散液は、その表面張力が、[基板の表面エネルギー-5]～50(mN/m)なるように配合される事が好ましい。例えば、基板の表面エネルギーが30

mN/mとすると、25～50 mN/mが好ましい。表面張力が[基板の表面エネルギー－5]mN/mの場合、基板上に吐出されたスペーサ分散液液滴の基板に対する接触角(初期接触角)が、疎水性の強い(表面張力の低い)配向膜等を使用した基板上でも、大きくできず、スペーサ分散液が基板上に、濡れ広がった状態となりスペーサの配置間隔を狭くする事ができなかつたり、50 mN/mより大きいと、インクジェットヘッドのノズル内に気泡が残り吐出できなくなつたりする問題が発生する場合がある。

【0040】

また、スペーサ分散液は、スペーサ分散液と基板面との初期接触角 θ が、10～110度になるように調整されるのが好ましい。スペーサ分散液と基板面との初期接触角が10度未満の場合、基板上に吐出されたスペーサ分散液液滴が、基板上に濡れ広がった状態となりスペーサの配置間隔を狭くする事ができなかつたり、110度より大きいと、少しの振動で液滴が基板上を動き回り易く、結果として配置精度が悪化したり、スペーサと基板との密着性が悪くなつたりする問題が発生する。

【0041】

本発明におけるスペーサ分散液の吐出時の粘度は、高すぎるとインクジェット装置で吐出できず、低すぎると吐出できても吐出量をコントロールする事が困難になるなど安定的に吐出できなくなるので、好ましくは、0.5～15 mPa・sであり、さらに好ましくは5～10 mPa・sである。なお、スペーサ分散液を吐出する際に、インクジェット装置のヘッド温度をペルチェ素子や冷媒等により冷却したり、ヒーター等で加温したりして、スペーサ分散液の吐出時の液温を－5℃から50℃の間に調整してもよい。

【0042】

スペーサ分散液中のスペーサ粒子の固形分濃度は、0.01～5重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1～2重量%である。0.01重量%未満では吐出された液滴中にスペーサを含まなくなる確率が高くなるため好ましくない。また、5重量%を越えるとインクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなつたり、着弾した分散液滴中に含まれるスペーサの数が多くなりすぎて乾燥過程でスペーサの移動が起こりにくくなるので好ましくない。

またスペーサ分散液はスペーサ粒子が単粒子状に分散されていることが好ましい。分散液中に凝集物が存在すると吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こしたりする場合があるので好ましくない。

【0043】

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で、スペーサ分散液中に接着性を付与するための接着成分、スペーサの分散を改良したり、表面張力や粘度などの物理特性を制御して吐出精度を改良したりスペーサの移動性を改良する目的で各種の界面活性剤、粘性調整剤などが添加されていてもよい。

【0044】

本発明の荷電インクは、粒子径が1 μ m以下の1種以上の微粒子が分散または溶解(分子分散も含む)されたインクであつて、上述した帯電処理が施されたスペーサ粒子と静電的な相互作用を有するような物質を含有するインクである。すなわち、当該荷電インクは、インクジェット方式で該画素領域を画する領域に対応する特定の位置に吐出し乾燥させると、帯電処理が施されたスペーサ粒子の分散したスペーサ分散液が、引き続いて同じ位置に吐出された場合、スペーサ粒子が当該荷電インクが乾燥した箇所を目指して寄り集まってくるようなインクである。

【0045】

ここで、当該荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの吐出液量を少なくすることにより、当該荷電インクが該画素領域を画する領域上に対応する特定の位置に吐出され乾燥した領域を小さくすることができる。次に、荷電インクが吐出され乾燥した領域にスペーサ分散液を吐出すると、スペーサ粒子が当該荷電インクが乾燥した当該領域を目指して寄り集まってきたり得られるスペーサ粒子の集まり(凝集、またはスペーサの集団)の位置精度(以下、スペーサの配置精度という)をより

正確にすることができる。すなわち、スぺーサ分散液を基板上に吐出した際、当該荷電インクの吐出乾燥領域が無い場合、スぺーサが、スぺーサ分散液が基板上で着弾した着弾範囲(着弾径)中の任意の位置で、寄り集まっていくのに対し、当該荷電インクの吐出乾燥領域が有る場合は、そこにスぺーサ分散液が寄り集まっていくのである。

【0046】

さらに、荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスぺーサ粒子の電荷を反対にすることにより、スぺーサ粒子の寄り集まり方、スぺーサの配置精度を更に向上させることができる。これは、電荷が反対で有れば、基板上に着弾したスぺーサ分散液中のスぺーサに対し静電的に作用する力が強くなるからである。

【0047】

上記荷電インクは、粒子径が $1\mu\text{m}$ より大きい粒子が入っておらず、かつ揮発してしまう成分だけで構成されておらず、インクジェット装置により吐出できるものであり、かつ、加熱等により揮発成分が蒸発するか加熱や光等のエネルギーで硬化して液体でなくなるものであれば、特に限定されるものではない。

具体的には、固体の無機化合物や有機化合物をそれを溶解しうる各種液体に溶解したり、溶解し得ない各種液体に分散させたりして得られる。なお、分散させる場合それら固体の無機化合物や有機化合物は粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下になるように分散される。粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下になるように加工する方法としては、乳化重合等であらかじめ粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下になるようにそれらの物質を製造する方法や、各種の粉碎方法(ロールミルやソルトミリング等)で粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下になるようにそれらの物質を後加工する方法があげられる。これらの液体としては、各種溶剤や例えばモノマー、オリゴマー等の各種液状の反応性化合物が用いられる。これらの荷電インクは、吐出された後に加熱、光照射等のエネルギーによって乾燥あるいは硬化されて液状でなくなる。

また、上記荷電インクが乾燥あるいは硬化して得られたものは、次ぎに吐出されるスぺーサ分散液に容易に溶解したり分散したりしないようにされていることが好ましい。

【0048】

上記荷電インクの粘度、表面張力の好ましい範囲は、各種インクジェット装置によって異なるが、通常は、粘度は $0.5\sim 40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力は $18\sim 50\text{mN/m}$ である。なお、上記荷電インクの粘度は、吐出する際のインクジェット装置のヘッド温度において、上記粘度範囲にあれば良く、室温で粘度が高くても加温して使用することも可能である。

【0049】

本発明におけるインクジェット装置は、特に限定されるものではなく、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方法によるインクジェット装置が用いられる。

インクジェット装置のノズル口径は粒子径に対して7倍以上が好ましい。7倍未満であると粒子径に比較しノズル径が小さすぎて吐出精度が低下したり著しい場合はノズルが閉塞し吐出ができなくなるので好ましくない。

【0050】

吐出精度が低下する理由は、以下のように考えられる。ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室にインクを吸引またはインク室からインクをノズル先端を通過して吐出させている。液滴の吐出法として、吐出の直前にノズル先端のメニスカス(インクと気体との界面)を引き込んでから、液を押し出す引き打ち法とメニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち法があるが、一般のインクジェット装置においては前者の引き打ち法が主流であり、これの特徴として小さな液滴が吐出できる。本発明のスぺーサ吐出においてはノズルの径がある程度大きくかつ、小液滴の吐出が要求されるため、この引き打ち法が有効である。しかし、引き打ち法の場合吐出直前にメニスカスを引き込むため、ノズル径が小さい(ノズル口径が粒子径の7倍未満である)場合(図2(a)参照)、引き込んだメニスカス近傍にスぺーサが有るとメニスカスが軸対称に引き込まれないため、引き込みの後の押し出しの際、液滴は直進せず曲がってしまい

、吐出精度が低下すると考えられる。ノズル径が大きい（ノズル口径が粒子径の7倍以上である）場合（図2（b）参照）、引き込んだメニスカス近傍にスぺーサがあっても、スぺーサの影響を受けないので、メニスカスは軸対称に引き込まれ、引き込みの後の押し出しの際、液滴は直進し、吐出精度が良くなると考えられる。しかしながら、吐出の際の液滴の曲がりをなくすために、不必要にノズル径を大きくすると、吐出される液滴が大きくなり着弾径も大きくなるので荷電インクやスぺーサを配置する精度が粗くなり好ましくない。

【0051】

ノズルから吐出される液滴量としては、荷電インクの場合、10 p l以下が好ましく、更に好ましくは5 p l以下である、10 p l以下とすることにより着弾点を小さくすることができるので、スぺーサ分散液が吐出された際に、乾燥と共にスぺーサ粒子が着弾点に集まるので、スぺーサ粒子の配置位置精度がより向上する。スぺーサ分散液の場合、10～80 p lが好ましい。液滴量を制御する方法としては、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いた時に得に重要である。

【0052】

インクジェット装置において、インクジェットヘッドには、上述した様なノズルが、複数個、一定の配置方式（ヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔で複数個（例えば64個や128個等）設けられている。これらが2列等複数列設けられている場合もある）で配置されている。ノズルの間隔は、ピエゾ素子等の構造やノズル径等の制約を受ける。従って、スぺーサ分散液を上記のノズルが配置されている間隔以外の間隔で基板に吐出する場合には、その吐出間隔それぞれにヘッドを準備するのは難しいので、ヘッドの間隔より小さい場合は、通常はヘッドのスキャン方向に直角に配置されているヘッドを（基板と平行を保ったまま基板と平行な面内で）傾け（回転させ）て吐出し、ヘッドの間隔より大きい場合は、全てのノズルで吐出するのではなく一定のノズルのみで吐出したり、加えてヘッドを傾けたりして吐出する。

また、生産性を上げる等のために、この様なヘッドを複数個、インクジェット装置に取り付ける事も可能であるが、取り付ける数を増やすと制御の点で複雑になるので注意を要する。

【0053】

荷電インクやスぺーサ分散液を吐出する基板はガラスや樹脂板など通常液晶表示装置のパネル基板として使用されるものが使用できる。これらの基板は2枚1組で構成されているが、その内一方は、一定のパターンに従って配列された画素領域と画素領域を画する領域からなる。例えば、カラーフィルタ基板では、画素領域がカラーフィルタであり、これら画素領域が、実質的にほとんど光を通さないクロム等の金属やカーボンブラック等が分散された樹脂等のブラックマトリックス（画素領域を画する領域）で画されている。

【0054】

本発明においてはそのうち一方の表面に吐出する事が好ましい。

この際、基板上、特に、スぺーサ分散液の液滴が吐出され着弾する箇所は、スぺーサ分散液の後退接触角（ θ_r ）が5度以上となるように調整されるか、あるいは、スぺーサ分散液が1種以上の溶剤からなる混合物である場合、その溶剤の中で最も沸点の高い溶剤の後退接触角（ θ_r ）が5度以上となるように調整されるのが好ましい。荷電インクの場合は、上記のように後退接触角が5度以上になるように調整する必要はない。但し、後退接触角が5度以上に調整されていても何ら問題はない。

後退接触角を5度以上する方法としては、前述したスぺーサ分散液の溶媒を選ぶ方法、基板の表面を低エネルギー表面とする方法があげられる。

【0055】

上記基板の表面を低エネルギー表面とする方法としては、フッ素膜やシリコン膜等の低エネルギー表面を有する樹脂を塗設する方法でもよいが、該基板の表面には液晶分子の配向を規制する必要があるため配向膜と呼ばれる樹脂薄膜（通常は0.1 μ m以下）を設け

る方法が一般に行われる。これらの配向膜には通常ポリイミド樹脂膜が用いられる。ポリイミド樹脂膜は、溶剤に可溶なポリアミック酸を塗設後熱重合させたり、可溶性ポリイミド樹脂を塗設後乾燥させたりすることにより得られる。これらのポリイミド樹脂としては、長鎖の側鎖、主鎖を有するものが、低エネルギー表面を得るのにより好ましい。上記配向膜は、液晶の配向が制御するため、塗設後、表面がラビング処理される。

なお、前述のスペーサ分散液の媒体はこの配向膜中に浸透したり溶解したりして配向膜汚染性が無いようなものを選ぶ必要がある。

【0056】

なお、本発明においては、荷電インクやスペーサ分散液が吐出される基板には、画素領域を画する領域に対応する領域中で、低エネルギー表面を有する箇所があり、着弾後の液滴が、低エネルギー表面を有する箇所に存在することになるように、スペーサ分散液の液滴を着弾させる。ここで、画素領域を画する領域に対応する領域とは、画素領域を画する領域(カラーフィルタ基板であれば前述のブラックマトリックス)、あるいは、もう一方の基板(TFT液晶パネルであればTFTアレイ基板)上で、その基板を画素領域を画する領域を有する基板と重ね合わせた際、その画素領域を有する領域に対応する領域(TFTアレイ基板であれば配線部等)のいずれかを指す。

【0057】

低エネルギー表面を有する箇所の表面エネルギーは 45 mN/m 以下である事が好ましく、より好ましくは 40 mN/m 以下である。 45 mN/m を超えると、インクジェット装置で吐出できる程度の表面張力を有するスペーサ分散液を使用する限り、その液滴が基板上で濡れ拡がってしまいスペーサが画素領域を画する領域からはみ出してしまう事になる。

配向膜を塗るなどして得られる低エネルギー表面はスペーサが着弾する箇所だけでも良いし基板全面でも良い。パターンニングなどの工程を考えると通常は全面が低エネルギー表面とされる。

【0058】

また、本発明において、荷電インクやスペーサ分散液が吐出される基板には、画素領域を画する領域に対応する領域中で、低エネルギー表面を有する箇所があり、着弾後の液滴が、低エネルギー表面を有する箇所に存在するようにスペーサ分散液の液滴を着弾させているが、そこには、周囲と段差を有する箇所が含まれていてもよい。また、段差を有する箇所のみに荷電インクが吐出乾燥させられていればなお好ましい。

なお、ここでいう段差とは、基板上に設けられた配線等によって生じる非意図的な凹凸(周囲との高低差)、あるいは、本発明の様にスペーサを集めるために意図的に設けられた凹凸を言い、凸凹表面下の構造は問わない。従ってここで言う段差は、表面凹凸形状における凹部または凸部と平坦部(基準面)との段差を言う。

【0059】

具体的には、例えば、TFT液晶パネルでのアレイ基板では、ゲート電極やソース電極による段差($0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度、図3(a)～(c))やアレイによる段差($1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度、図3(g))、カラーフィルタ基板ではブラックマトリックス上での画色カラーフィルタ間の凹部段差($1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度、図3(d)～(f)、(h))等があげられる。

本発明では、スペーサ粒子径を $D(\text{ }\mu\text{m})$ 、段差を $B(\text{ }\mu\text{m})$ とすると、段差は $0.01\text{ }\mu\text{m} < B < 0.95D$ の関係があるような段差である事が好ましい。

$0.01\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと段差周辺にスペーサを集める事が困難になったり、 $0.95D$ を越えるとスペーサ粒子による基板のギャップ調整効果が得にくくなったりするなどの問題が発生する。

なお、段差の作用については、段差が有る場合、乾燥の最終段階で液滴乾燥中心が段差部に擬似的に固定されるので、着弾したスペーサ分散液液滴が乾燥した後、スペーサを画素領域を画する領域に対応する領域中にある段差周辺のごく限られた位置に集める事ができると説明される。

この場合、スペーサが乾燥後、最終的に残留する位置は、図6の様に、凸部ならば角で

、凹部であればそのくぼみの中である事が多い。

【0060】

また、段差の作用に関しては、配線等の段差部分(あるいは配向膜等の薄膜を挟んでその近傍)に金属があり、スペーサに表面修飾がなされていたり、帯電制御剤が含有されていたりする場合、静電的相互作用(いわゆる静電的な「電気泳動」効果)により液滴中で粒子がその部分に移動、吸着されていくとも考えられる。この場合、配線等の金属種や、表面処理に使用される化合物の官能基等を変え(例えば、イオン性の官能基を使用するなど)たり、帯電制御剤の種類を調整しながら加えたり、あるいは、ソース配線やゲート配線等の配線や基板全面に回路が破損しない程度の正あるいは負の電圧を印加したりすることにより、スペーサの寄り集まりを制御する事ができる。

【0061】

本発明では、まず、荷電インクをインクジェット方式で上述した基板の該画素領域を画する領域に対応する特定の位置に吐出し乾燥させる。次いで、着弾した液滴がその位置を含むような位置に、スペーサ分散液を吐出する。荷電インクの乾燥方法は、後述するスペーサ分散液と同様な方法で乾燥できるが、その乾燥条件はスペーサ分散液の場合と異なり、厳密に制御する必要はない。

荷電インクは液滴量が少ないので、乾燥も速く、また基板上では大きく拡がらないので配置精度を高くすることができ、荷電インクが吐出された場所に、スペーサ分散液を吐出するのでスペーサが乾燥過程で結果として荷電インクが吐出された場所に集まり、スペーサの配置精度をあげる事ができる。

【0062】

すなわち、荷電インクを吐出していない場合は(図4(a)参照)、画素領域を画する領域(またはそれに対応する領域)上に、一定の間隔($s_1 = s_2$)でスペーサ分散液を吐出しても、乾燥の過程で液滴端部のいずれかの箇所が何らかの理由で固定されてしまえば(図4(a)(2)参照)では中央の液滴以外は左端が乾燥中に固定されている)、乾燥後のスペーサはそれぞれの場所で1カ所に集まったとしてもその間隔は一定でなくなり($L_1 \neq L_2$)、スペーサが画素領域中にはみ出してしまう。それに対して、荷電インクを吐出した場合は(図4(b)参照)、たとえ、乾燥の過程で液滴端部のいずれかの箇所が何らかの理由で固定されてしまったとしても(図4(b)(2)参照)、さらに乾燥が進むにつれ今度は荷電インクが乾燥した部分で液滴端部が固定され(図4(b)(3)参照)、そこにスペーサが固定される。荷電インクが乾燥した部分の固定力が強いと先ほどの液滴端部の固定は解除され、最終的に荷電インクが乾燥した位置に向かって乾燥していくので、乾燥後のスペーサはそれぞれの箇所で1カ所に集まり、かつ、その間隔はほぼ一定($L_1 \div L_2$)となり、画素領域にはみ出すことはない。

【0063】

本発明において、荷電インクやスペーサ分散液は式(1)以上の間隔をもって基板に対して吐出する事が好ましい。なお、この間隔は、着弾したスペーサ分散液の液滴が乾燥しない間に次の液滴が吐出される場合の、それら液滴間の最低間隔である。

$$35 \times \left[\frac{D}{(2 - 3 \cos \theta + \cos 3 \theta)} \right]^{1/3} \quad (1)$$

(μm)

上記より小さな間隔で吐出しようとする、液滴径が大きいままなので着弾径も大きくなり液滴の合着が起き、乾燥過程で粒子の凝集方向が一カ所に向かって起こらなくなり、結果として乾燥後のスペーサの配置精度が悪くなったりする問題が発生する。また、吐出液滴量を小さくしようとしてノズル径を小さくすると、相対的にスペーサ粒子径がノズル径に対して大きくなってしまふので先述したようにインクジェットヘッドノズルより安定的(常に同一方向に直線的)にスペーサ粒子を吐出できず、飛行曲がりにより着弾位置精

度が低下する。また、粒子によってノズルが閉塞する場合がある。

【0064】

上記のようにして吐出されて基板上に配置されるスペーサの配置個数（散布密度）は通常 50～350 個/mm²であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であればブラックマトリックス等の画素領域を画する領域や配線等の画素領域を画する領域に対応する領域のどのような部分にどのようなパターンで配置しても構わないが、表示部（画素領域）へのはみ出しを防止するため、格子状の遮光領域（画素領域を画する領域）からなるカラーフィルタに対しては、一方の基板上のその格子状の遮光領域の格子点に対応する箇所を狙って配置する事が、より好ましい。

なお、1カ所の配置位置におけるスペーサの個数は、配置箇所毎に違うが、一般的には 0～12 個程度であって、平均個数として、2～6 個程度である。その平均個数は、スペーサの粒子径とスペーサ分散液の濃度によって調整される。

【0065】

また、この様に、スペーサ分散液を吐出し液滴を基板上に着弾させるには、インクジェットヘッドのスキャンを 1 回で行う事も、複数回に分けて行う事もできる。特に、スペーサを配置しようとする間隔が（（1）式より）狭い場合は、その間隔の整数倍の間隔で吐出し、いったん乾燥させてから、その間隔分だけずらして、再度吐出するなどする事もできる。移動（スキャン）方向に関しても、1 回毎に交互に変えて（往復吐出）吐出する事もできるし、片方向に移動時のみ吐出（単方向吐出）する事もできる。

さらに、この様な配置方法として、特願 2 0 0 0 - 1 9 4 9 5 6 号にあるように、ヘッドを基板面に対する垂線と角度を持つように傾け、液滴の吐出方向を変え（通常は基板面に対する垂線と平行）、さらにヘッドと基板との相対速度をコントロールする事で、着弾する液滴径を小さくし、よりいっそう画素領域を画する領域あるいはそれに対応する領域中にスペーサをおさめやすくする事も可能である。

【0066】

次にスペーサ分散液が基板上に着弾してから、分散液中の媒体（溶剤、溶媒）を乾燥させる工程について説明する。

本発明で乾燥する条件としては、基板を加熱したり、熱風を吹き付けたりする事があげられ、特に限定されないが、スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるために、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スペーサの濃度などを適当な条件に設定する事が好ましい。

スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中で寄せ集めるためには、スペーサが基板上を移動する間に液体がなくなってしまうようにある程度の時間幅をもって乾燥する。このため媒体が急激に乾燥してしまう条件は好ましくない。また、媒体は高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なう事があるので好ましくない。

媒体として室温で著しく揮発しやすいものや激しく揮発するような条件下でそれらの媒体を使用すると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なうので好ましくない。また分散液の製造時やタンクで乾燥によって凝集粒子が生成する可能性があるので好ましくない。

基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下するので好ましくない。

【0067】

本発明においては、スペーサ分散液が基板上に着弾した時の基板表面温度は、分散液に含まれる最も低沸点の溶媒の沸点より 20℃以上低い温度である事が好ましい。最も低沸点の溶媒の沸点より 20℃低い温度より高くなると、最も低沸点の溶媒が急激に揮散し、スペーサが移動できないばかりでなく、著しい場合は溶媒の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下するので好ましくない。

また、スペーサ分散液が基板上に着弾した後に、基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる際には、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度は 90℃以下が好ましく、

さらに好ましくは70℃以下である。乾燥が完了するまでの間の基板温度が90℃を越えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうので好ましくない。

なお、本発明中でいう乾燥完了とは基板上の液滴が消失した時点をいう。

【0068】

(液晶表示装置の組立)

本発明の製造方法に従ってスペーサを配置した基板は、対向する基板と周辺シール剤を用いて加熱圧着され、形成された基板間の空隙に液晶が充填されて液晶表示装置が作成されるわけである。

【0069】

(作用)

本発明による液晶表示装置の製造方法では、粒子径が1 μ m以下の1種以上の微粒子が分散または溶解された荷電インクをインクジェット方式で画素領域を画する領域に対応する特定の位置に精度よく吐出され、乾燥させた後に、帯電処理が施されたスペーサ粒子の分散したスペーサ分散液を上記の荷電インクが吐出された位置に吐出されるので、スペーサ分散液滴が乾燥するに従って、荷電インクが吐出乾燥領域にスペーサが集まる。

その結果、狭い幅の非表示部分に精度良くスペーサを配置する事ができ、スペーサの周囲から光抜けが起こるといふ表示画質低下がない優れた液晶表示装置を効率よく製造する事ができる。

すなわち、スペーサ分散液を基板上に吐出した際、荷電インクの吐出乾燥領域が無い場合は、スペーサ分散液が基板上で着弾した着弾範囲(着弾径)内の任意の位置で、スペーサが寄り集まっていくのに対し、荷電インクの吐出乾燥領域が有る場合は、荷電インクの吐出乾燥領域にスペーサ分散液が寄り集まっていき易いと考えられる。つまり、当該荷電インクの吐出乾燥領域がより小さくできるとなると、いっそうスペーサの寄り集まって配置される精度は高くなるわけである。

【発明の効果】

【0070】

本発明においては、上述したようなインクジェット法によってスペーサを配置する製造方法によって液晶表示装置が製造されるため、スペーサによる光抜けのない表示画質の優れた液晶表示装置を効率よく製造する事が可能になる。また、荷電インクの液量を10p1以下にすることにより、さらに表示画質が優れた液晶表示素子を効率よく製造することが出来、さらに、荷電インクの電荷とスペーサ粒子の荷電とを反対にすることにより表示画質が優れた液晶表示素子を効率よく製造することが出来る。

【実施例】

【0071】

以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

〔スペーサ粒子の調製〕

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール(GL-03、クラレ社製)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、平均粒子径が4.0 μ mでCV値は3.0%のスペーサ粒子を得た。

【0072】

〔スペーサ粒子の表面修飾〕

上記で得られたスペーサ粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、N-エチルアクリルアミド18重量部中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた後に、反応系に窒素ガスを導入し30℃にて2時間攪拌を続けた。次に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/lの硝酸第2セ

リウムアンモニウム溶液 10 重量部を添加し 5 時間反応を続けた。反応終了後、 $2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルタにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスぺーサ S A を得た。

また、上記で得られたスぺーサ粒子 5 重量部、ジメチルスルホキシド (DMSO) 20 重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部、メタクリル酸 16 重量部、ラウリルアクリレート 2 重量部からスぺーサ S B を、ジメチルスルホキシド (DMSO) 20 重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部、ポリエチレングリコールメタクリレート (分子量 800) 18 重量部を用いて上記と同様にしてスぺーサ S C を得た。

【0073】

〔スぺーサ分散液の調製〕

上記で得られたスぺーサを所定の粒子濃度になるように必要量を取り、表 1 に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌する事によって分散させた後に $10\ \mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスぺーサ分散液 S 1 ~ S 6 を得た。得られたスぺーサ分散液のゼータ電位を、「コロイド化学 IV. コロイド化学実験法 (日本化学会編 東京化学同人 (1996)) p 217」の方法で測定した。結果を表 1 に示した。

【0074】

〔微粒子と荷電インクの調製〕

(微粒子 A の合成)

4 ツ口セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた 1000 ml のセパラブルフラスコにスチレン 64 mmol、ブチルアクリレート 32 mmol、テトラエチレングリコールアクリレート 14 mmol、イオン交換水 36 g を入れ、45 分間窒素置換した後、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.64 mmol を加え、窒素雰囲気下で攪拌速度 200 rpm、 60°C で 6 時間重合を行った。反応終了後、100 メッシュのふるいで凝集物を濾別した。合成した微粒子は遠心分離を行い、上澄み液を捨てた後、イオン交換水で再分散させた。この操作を 3 回繰り返し微粒子の精製を行った後、微粒子の水分散液を凍結乾燥し、平均粒径 365 nm、CV 値 5.0 % の粉末状の微粒子 A を得た。

(微粒子 B の合成)

4 ツ口セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた 500 ml セパラブルフラスコにスチレン 320 mmol、メタクリル酸フェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩 3.2 mmol、イオン交換水 160 g を入れ、45 分間窒素置換した後、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 3.2 mmol を加え、窒素雰囲気下で攪拌速度 200 rpm、 60°C で 6 時間重合を行った。反応終了後、上記と同様にして、平均粒径 216 nm、CV 値 3.3 % の粉末状の微粒子 B を得た。

(微粒子 C の合成)

4 ツ口セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた 1000 ml セパラブルフラスコにスチレン 64 mmol、アクリル酸ブチル 15 mmol、アクリル酸 6 mmol、イオン交換水 36 g を入れ、45 分間窒素置換した後、開始剤として過硫酸カリウム 0.64 mmol を加え、窒素雰囲気下で攪拌速度 200 rpm、 60°C で 6 時間重合を行った。反応終了後、上記と同様にして平均粒径 355 nm、CV 値 5.5 % の粉末状の微粒子 C を得た。

(荷電インクの調整)

上記で得られた微粒子を所定の粒子濃度になるように必要量を、表 1 に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌する事によって分散させ後に、 $10\ \mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去して荷電インク E 1 ~ E 5 を得た。得られた荷電インクのゼータ電位を上記と同じ方法で測定した。結果を表 1 に示した。

また、微粒子 D としてカチオン性のポリエチレンイミンが 0.05 wt % の濃度で水／

2-プロパノール（重量比 70/30）に分子分散（溶解）した荷電インク E6 を調製した。

【0075】

〔基板の作成〕

液晶テストパネル用の基板として、カラーフィルタ基板並びに TFT アレイ基板にある段差を模した基板（TFT アレイモデル基板）を用いた。

（カラーフィルタ基板）

カラーフィルタ基板はガラス基板の上に通常の方法により、金属クロムからなるブラックマトリックス（幅が $25\mu\text{m}$ 、縦間隔 $150\mu\text{m}$ 、横間隔 $75\mu\text{m}$ 、厚み $0.2\mu\text{m}$ ）を設け、RGB の 3 色からなるカラーフィルタ画素（厚み $1.5\mu\text{m}$ ）をその間に形成した。さらに、その上にオーバーコート層並びに ITO 透明電極を設け、さらにその上に、スピンコート法によってポリイミドを含有する溶液（日産化学社製、サンエバー SE1211、表面張力（ γ ）： 26mN/m ）を均一に塗布し、 80°C で乾燥した後、 190°C で 1 時間焼成して硬化させて配向膜を形成させた。

この際、各色画素カラーフィルタの間の間隔の差により、表面が平滑な基板（図 7（b）15（I）参照）並びに凹部（段差（深さ） $1.3\mu\text{m}$ ）を有する基板（図 7（b）15（II）参照）の 2 種類の基板を作製した。

（TFT アレイ基板）

TFT アレイ基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅からなるよる段差（幅 $8\mu\text{m}$ 、厚み $0.2\mu\text{m}$ ）を従来公知の方法で設け、その上に ITO 透明電極を設け、並びに前述した方法で配向膜を形成させた（図 7（b）16（I）参照）。この際、段差が $0.005(\mu\text{m})$ 、 $1.0(\mu\text{m})$ の基板も作製した。

【0076】

〔実施例 1～11 及び比較例 1～2〕

表 1 に示した荷電インク、スペーサ分散液、基板を用いて下記の方法で液晶表示素子を作成した。

（インクジェット法による荷電インクの吐出並びにスペーサの配置）

表 1 に示した荷電インク、スペーサ分散液、基板を用いてヒーターで 45°C に加熱されたステージ上に、前述の段差を有する TFT アレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式の口径 $25\mu\text{m}$ のヘッドを搭載したインクジェット装置を用いて、カラーフィルタのブラックマトリックスに対応する段差を狙って、縦のライン 1 列おきに、縦のラインの上に、 $110\mu\text{m}$ 間隔で荷電インクの液滴を吐出し（縦 $110\mu\text{m}$ * 横 $150\mu\text{m}$ ピッチで配置した）乾燥させた。この時の液滴量をは表 1 に示した。なお、この液滴の基板上での拡がり（液滴量が 2 p l では $20\mu\text{m}$ 程度であった。なお、吐出の際のノズル（ヘッド面）と基板の間隔は 0.5mm とし、ダブルパルス方式を用いた。

次いで、ヘッドをノズル口径 $50\mu\text{m}$ のものに変えて、スペーサ分散液を同じ位置に吐出し、乾燥させた。得られた基板上に配置されたスペーサの散布密度は 180個/mm^2 、平均スペーサ数は 3.0個/dot であった。

ステージ上の基板に吐出されたスペーサ分散液が、目視で完全に乾燥したのを確認した後、さらに残留した溶媒を除去し、 150°C に加熱されたホットプレート上に移して加熱し 15 分間放置して、スペーサを基板に固着させた。

【0077】

（評価用液晶表示セルの作製）

上記のようにしてスペーサを配置した TFT アレイモデル基板と対向基板となるカラーフィルタ基板を周辺シール材を用いて貼り合わせてシール材を 150°C で 1 時間加熱し、シール剤を硬化させてセルギャップがスペーサの粒子径となるような空セルを作成し、次に真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口封止して液晶表示セルを作成した。

【0078】

〔評価〕

下記の項目について評価を行い、表 1 に示した。

(スペーサ散布密度)

基板にスペーサを固着させた後に、1 mm²あたりに散布されているスペーサの個数を観測し散布密度とした。

(平均スペーサ数)

上記 1 mm² の範囲で 1 配置あたりに凝集しているスペーサの個数の平均値を平均スペーサ数とした。尚、一印は凝集が認められなかった。

(スペーサ配置精度)

液滴が乾燥した後のスペーサの配置状態を下記の基準で判定した。

○：殆どすべてのスペーサが遮光領域にあった。

△：一部のスペーサが遮光領域からはみだした位置にあった。

－：多くの粒子が遮光領域からはみだした位置にあった。

(スペーサ配置精度)

ブラックマトリックス、或いはこれに対応する部分の中心から両側に等間隔で平行線を引き、この 2 本の平行線間に個数で 9 5 % 以上のスペーサが存在する平行線間の距離をスペーサ存在範囲とした。

(表示画質)

スペーサの位置を観察し、下記の基準で判定した。

○：表示領域中にスペーサが殆ど認められず、スペーサ起因の光抜けがなかった。

△：表示領域中に若干のスペーサが認められスペーサ起因の光抜けがあった。

－：スペーサが認められスペーサ起因の光抜けがあった。

【 0 0 7 9 】

【表1】

		実 施 例											比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
荷 電 イ ン ク	種 類	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	—	—
	微 粒 子	A	B	B	C	C	A	A	A	A	B	D	—	—
	種 類												—	—
	添 加 量	(g)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—
	2-プロパノール	(g)	10	15	15	15	15	10	10	10	15	10	—	—
	水	(g)		15	15	15	15	—	—	—	15	—	—	—
	エチレングリコール	(g)	90	70	70	65	65	85	85	85	70	90	—	—
	1,4ブタンジオール	(g)	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチレングリコール	(g)	—	—	—	—	—	5	5	5	—	—	—	—
	ゼータ電位	(mV)	+24	+60	+60	-45	-45	+22	+22	+22	+22	+55	—	—
ス プ レ ー サ 分 散 液	吐 出 量	(pL)	18	18	2	18	18	2	2	2	18	2	—	—
	種 類		S3	S2	S2	S3	S1	S4	S5	S5	S6	S2	S2	S6
	スプレーサ		SC	SB	SB	SC	SA	SA	SB	SB	SC	SB	SB	SC
	種 類													
	添 加 量	(g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	2-プロパノール	(g)	10	15	15	10	15	15	15	15	15	15	15	15
	水	(g)	—	85	85	—	15	5	15	15	15	85	85	15
	エチレングリコール	(g)	90	—	—	90	65	80	65	65	70	—	—	70
	1,4ブタンジオール	(g)	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—
	ジエチレングリコール	(g)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
基 板	ゼータ電位	(mV)	-20	-35	-35	-20	+30	+28	-33	-33	-22	-35	-35	-22
	被吐出基板		14a	14a	14a	14a	14a	14a	14b	15	14a	14a	14a	14a
	種 類													
	段 差	(mm)	0	0	0	0	0	0	2	5	0	0	0	0
結 果	対向基板		15	15	15	15	15	15	15	14a	15	15	15	15
	種 類													
	段 差	(mm)	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5	5
	スプレーサ散布密度	(個/mm ²)	180	195	175	210	180	200	205	205	185	205	190	180
	平均スプレーサ数	(個/dot)	3.5	3.1	3.0	3.4	3.0	3.4	3.0	3.3	3.1	3.3	3.1	3.0
	スプレーサ配置精度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
	スプレーサ存在範囲	(μm)	25	21	18	25	22	25	20	20	22	22	32	45
	表示画質		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

【0080】

表1に示されたように、実施例では、スペーサは精度良くほとんど非表示領域に配置され、表示画質に優れていた。とりわけ、荷電インクの液量を10 p l以下にした場合、並びに荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷が反対であった場合の配置精度が良かった。

それに対して、比較例では、寄り集まりはしているが配置精度が悪く非表示領域にまで配置され、表示画質に劣っていた。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】 液晶表示装置（従来例）の断面を表す模式図

【図2】 インクジェットノズルからの液滴吐出状態を表す模式図

（a）メニスカスが軸対象でない場合

（b）メニスカスが軸対象の場合

【図3】 段差部分の例を表す模式図

【図4】 乾燥過程を横から見た場合を表す模式図

（a）荷電インクを吐出しなかった場合

（b）荷電インクを吐出した場合

【図5】 乾燥過程を上から見た場合を表す模式図

（a）荷電インクを吐出しなかった場合

（b）荷電インクを吐出した場合

【図6】 スペーサの残留する位置を表す模式図

【図7】 実施例で使用する基板の模式図

（a）上から見た図

（b）横から見た図

【図8】 スペーサ粒子の存在範囲の評価方法を示す模式図

【符号の説明】

【0082】

1：透明（ガラス）基板

2：偏光板

3：透明電極

4：カラーフィルタ

5：ブラックマトリックス

6：オーバーコート

7：液晶

8：スペーサ

9：配向膜

10：シール剤

11：メニスカス

12：スペーサ分散液

13：着弾したスペーサ分散液液滴

14：荷電インクが乾燥された箇所

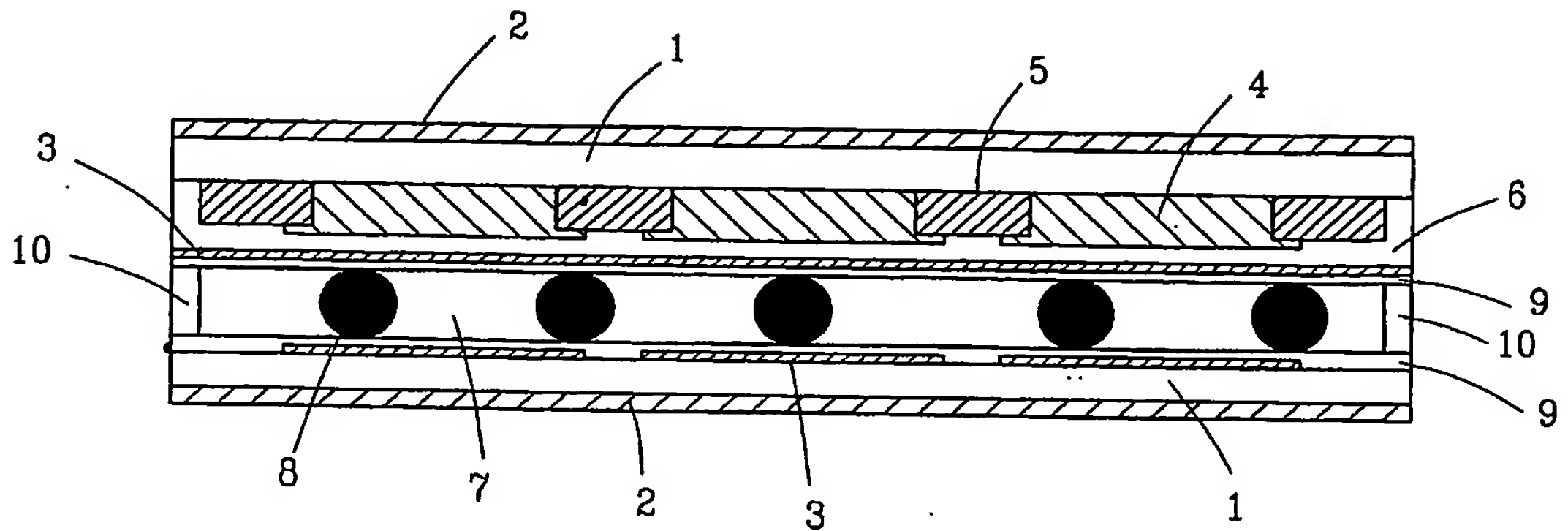
15、15（I）、15（II）：カラーフィルタ基板

16、16（I）：TFTアレイモデル基板

B：段差部分の高さ

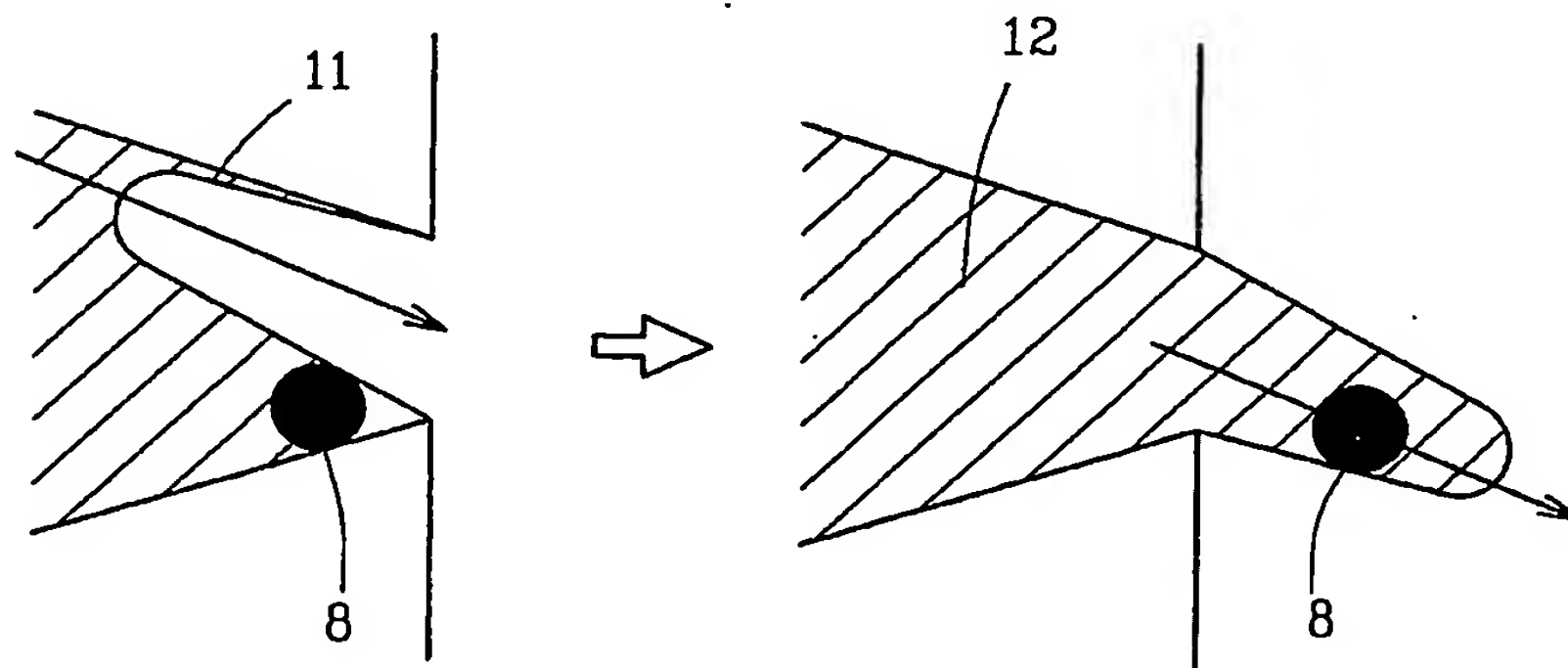
d：個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離

【書類名】 図面
【図 1】

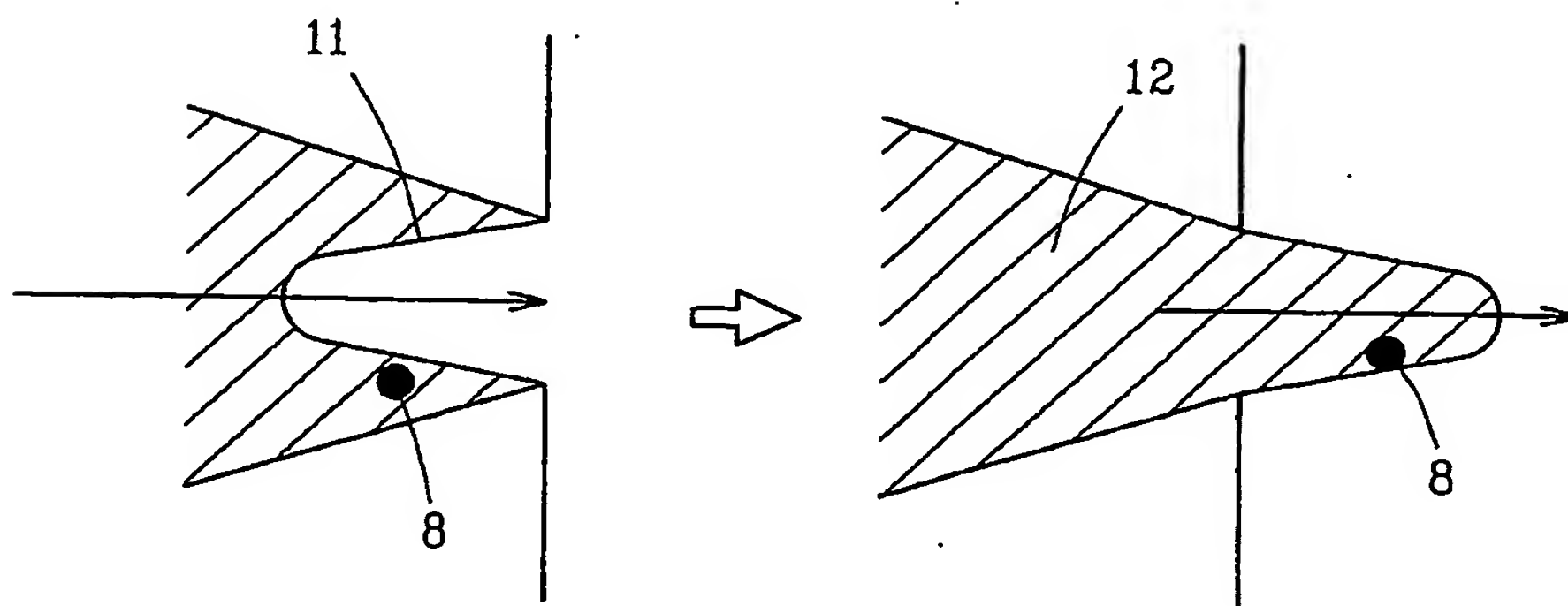


【図 2】

(a)

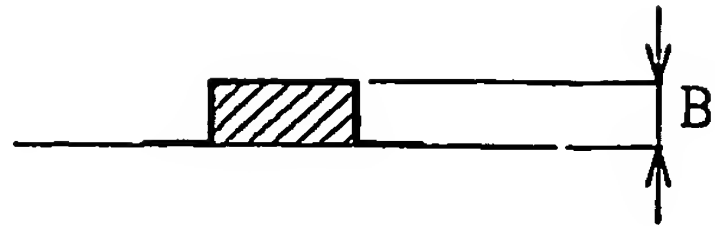


(b)

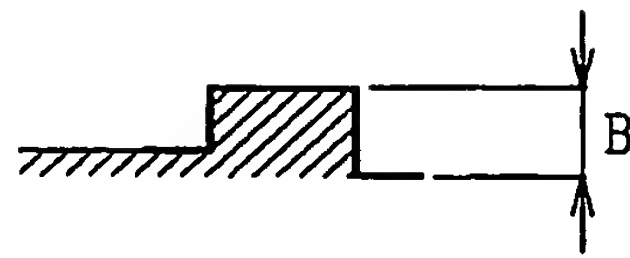


【図 3】

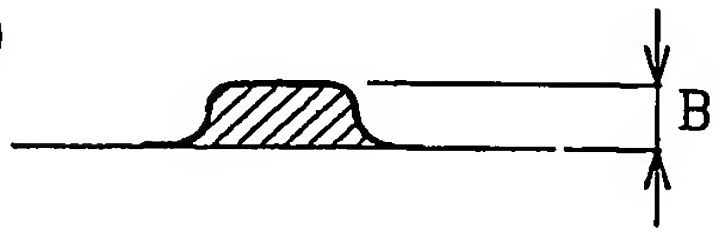
(a)



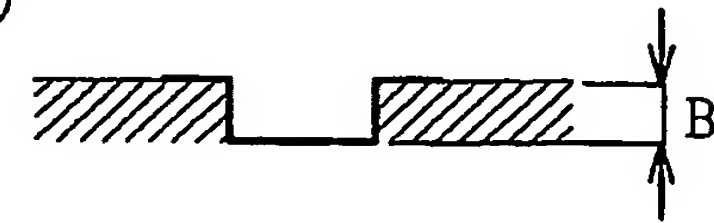
(b)



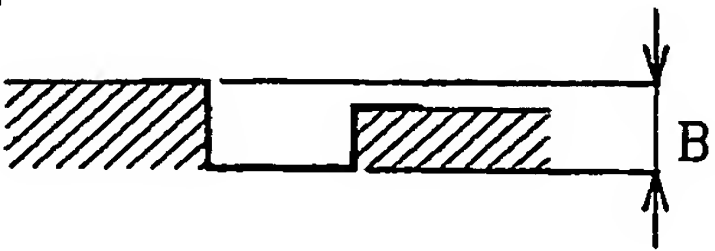
(c)



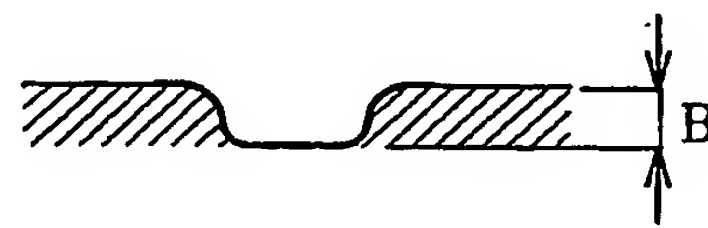
(d)



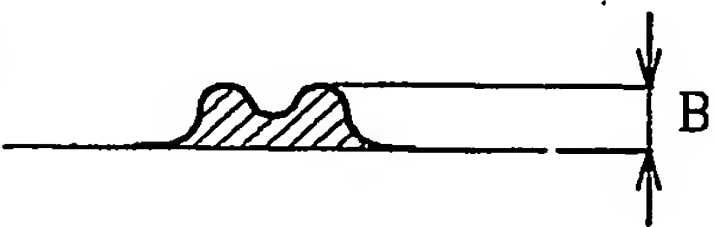
(e)



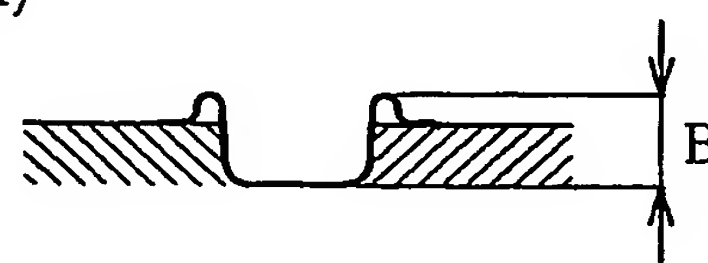
(f)



(g)

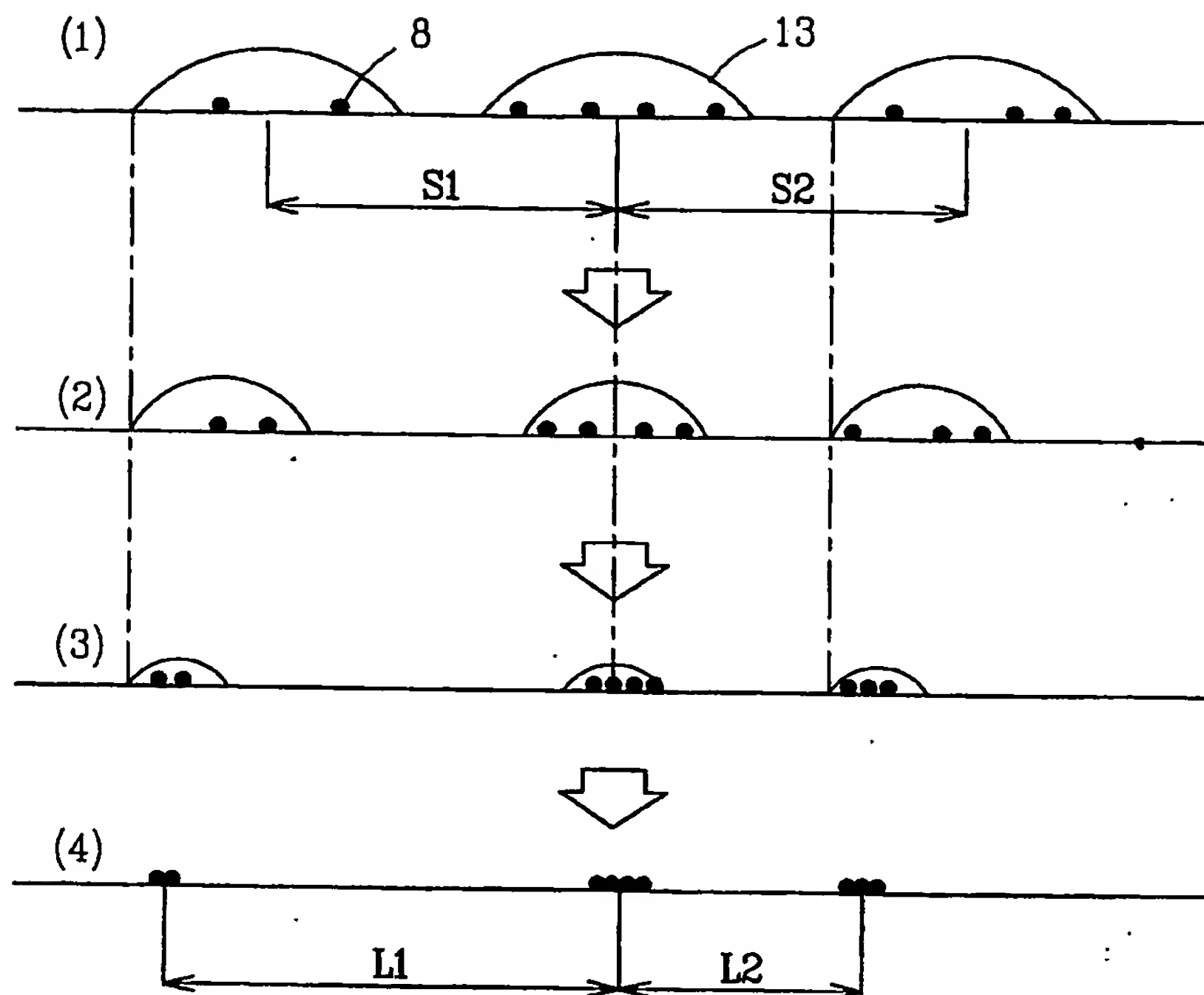


(h)

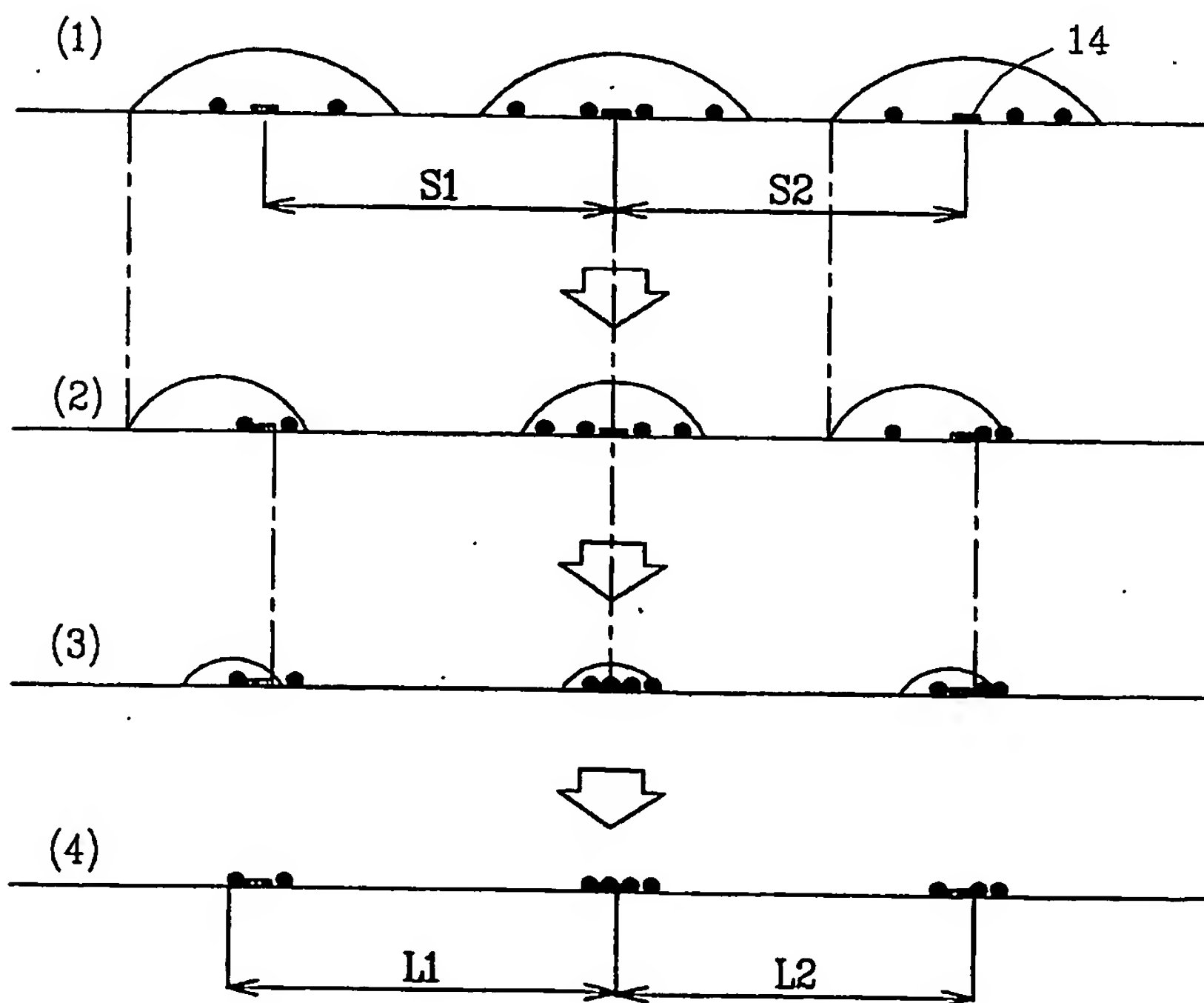


【図 4】

(a)

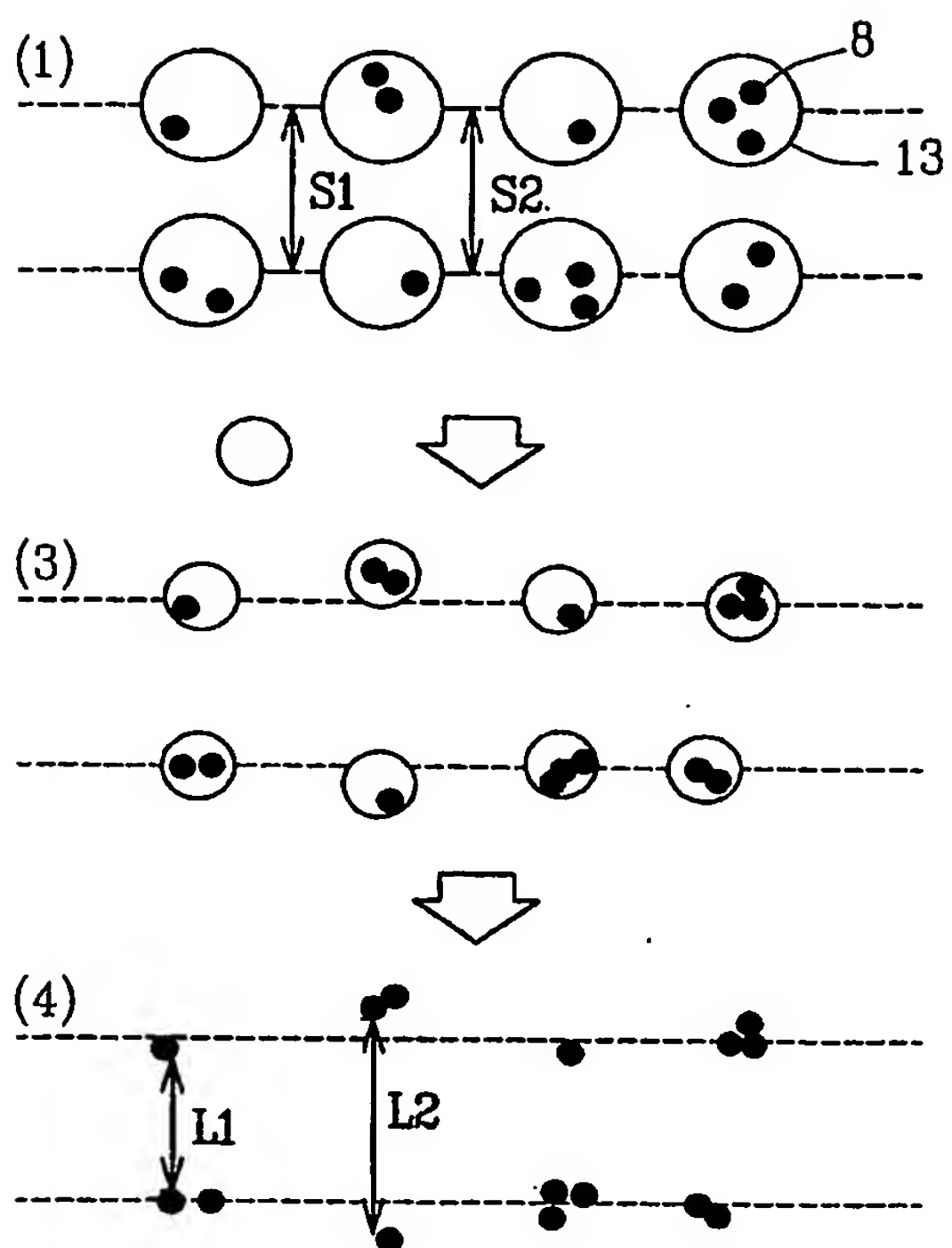


(b)

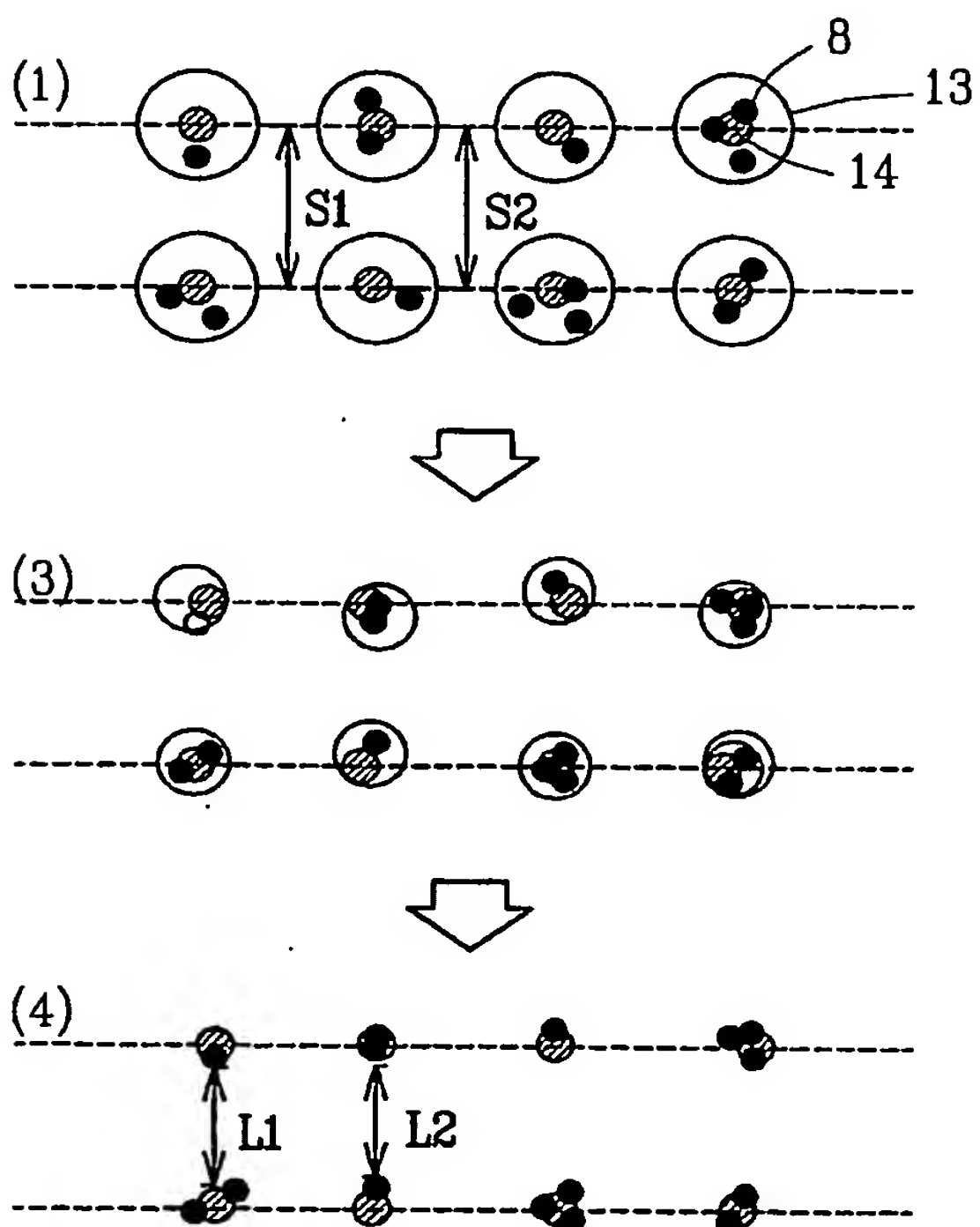


【図 5】

(a)

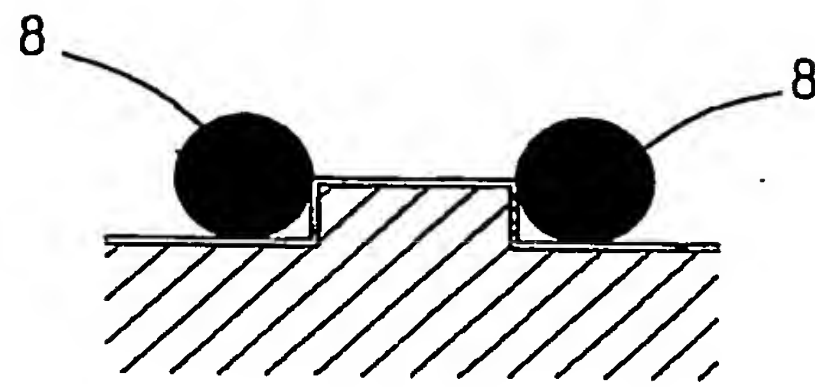


(b)

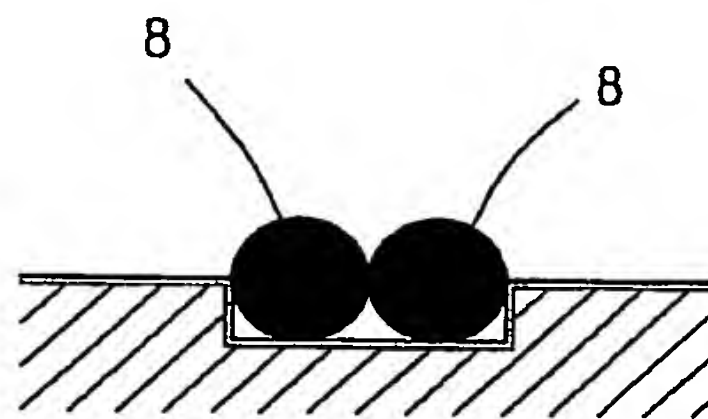


【図 6】

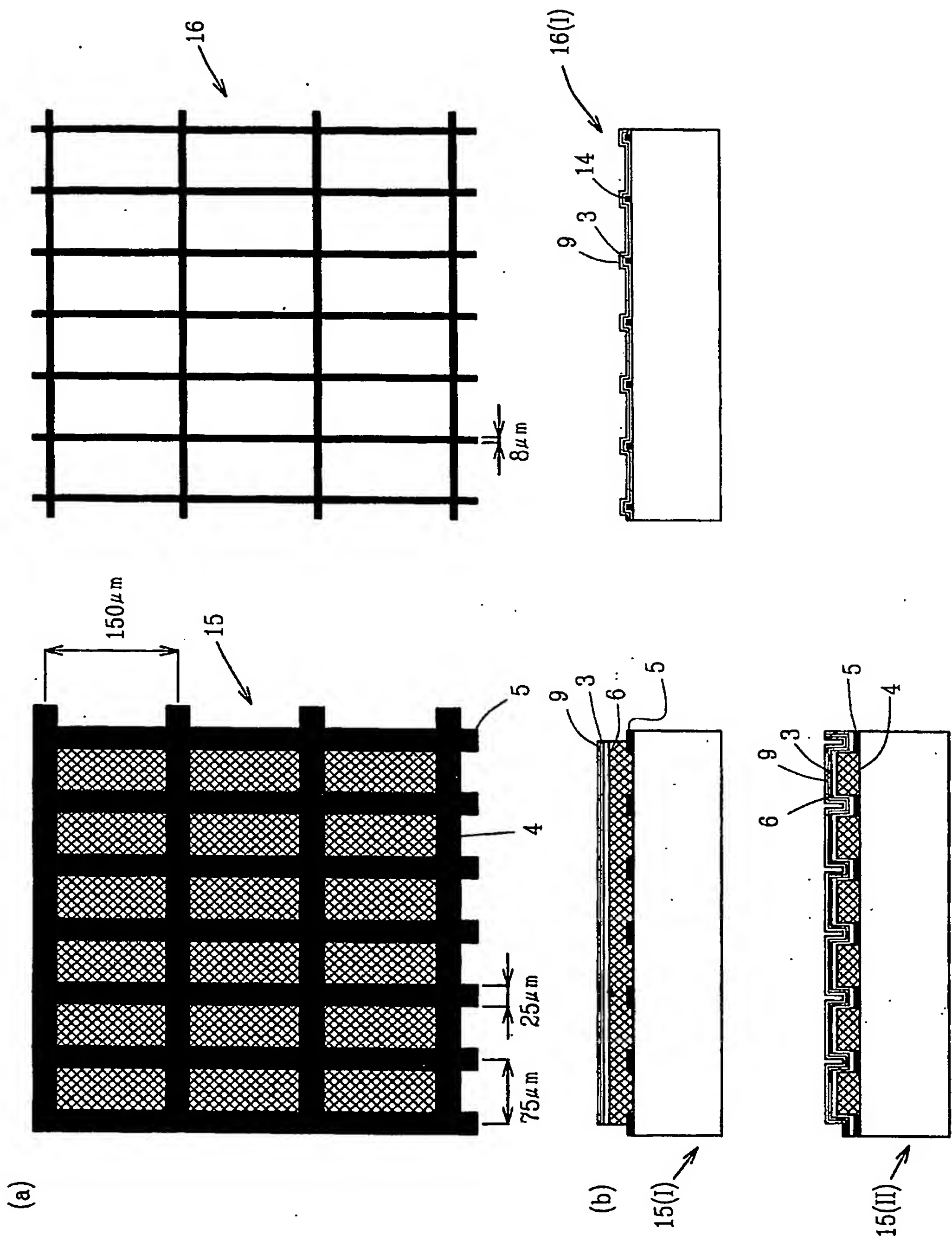
(a)



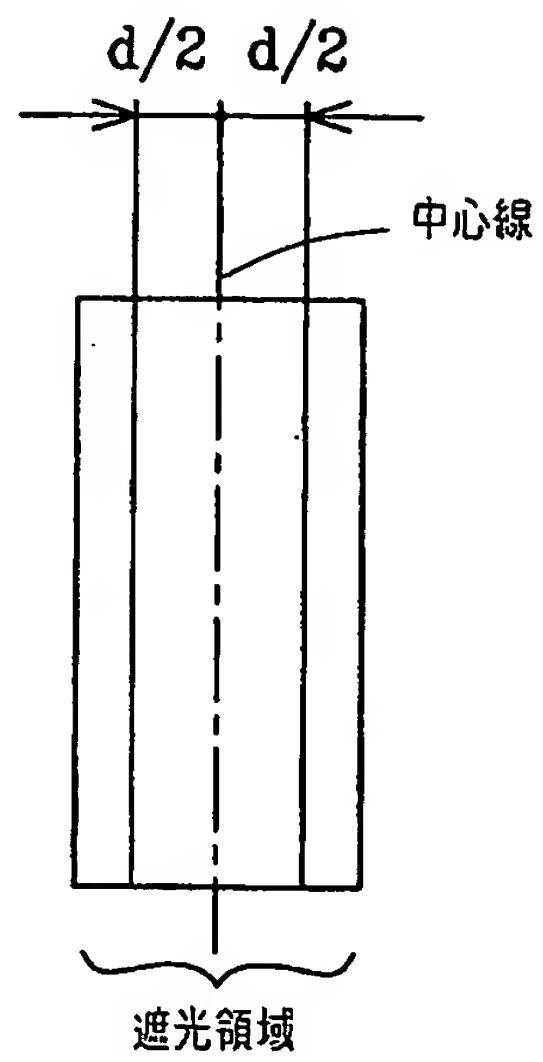
(b)



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 一定のパターンに従って配列された画素領域と画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域または画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板とスペーサ粒子を配置していない基板とを、上記遮光領域または遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、少なくとも一方の基板の遮光領域または遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所にはスペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥して、スペーサ粒子を上記遮光領域または遮光領域に相当する領域中に留める液晶表示装置の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 先の出願に基づく優先権主張取下書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-116137
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【先の出願の表示】
 【出願番号】 特願2003-173776
 【出願日】 平成15年 6月18日

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-116137
受付番号	50401041385
書類名	先の出願に基づく優先権主張取下書
担当官	滝澤 茂世 7299
作成日	平成16年 7月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 6月21日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002174
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
【氏名又は名称】	積水化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100086586
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中 央ビル 安富国際特許事務所
【氏名又は名称】	安富 康男

特願 2 0 0 4 - 1 1 6 1 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社